

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-264270

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 F 4/00  
C 2 3 C 16/26  
H 0 1 L 21/302

識別記号

片内整理番号

E 8414-4K  
7325-4K  
F 9277-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-72772

(22)出願日 平成5年(1993)3月9日

(71)出願人 000001960

シチズン時計株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 島内 岳明

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ  
チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 木崎 茂

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ  
チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 田口 昇

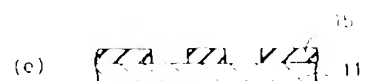
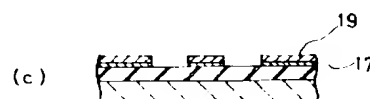
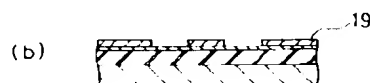
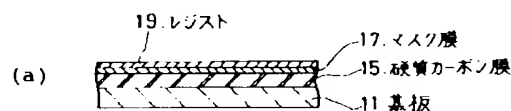
埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ  
チズン時計株式会社技術研究所内

(54)【発明の名称】 硬質カーボン膜のパターニング方法

(57)【要約】

【構成】 基板11に硬質カーボン膜15を形成し、さらにマスク膜17を形成し、露光現像処理を行いレジスト19をパターニングする工程と、レジストをエッチングマスクにしてマスク膜をエッチングする工程と、マスク膜をエッチングマスクとし酸素、または酸素を主体とするガスをエッチングガスとするドライエッチングにより硬質カーボン膜をエッチングする工程と、マスク膜を除去する工程とを有する。

【効果】 硬質カーボン膜の微細パターンを得ることができる。これにより硬質カーボン膜を照射加工やケミカルエッチングなどのマスク材として利用することや、基板上に部分的に形成することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に硬質カーボン膜を形成し、さらにマスク膜を形成し、露光現像処理を行いレジストをパターンニングする工程と、レジストをエッチングマスクにしてマスク膜をエッチングする工程と、マスク膜をエッチングマスクとして酸素、または酸素を主体とするガスをエッチングガスとするドライエッチングにより硬質カーボン膜をエッチングする工程と、マスク膜を除去する工程とを有することを特徴とする硬質カーボン膜のパターンニング方法。

【請求項2】 請求項1記載のマスク膜は、金属、半導体、酸化物、窒化物から選択される1つあるいは複数をを用いることを特徴とする硬質カーボン膜のパターンニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素を含有するガス雰囲気中におけるプラズマ化学蒸着法（以下プラズマCVD法と略す）や、イオンビームスパッタリング法により形成する硬質カーボン膜のパターンニング方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】硬質カーボン膜は、1970年代後半から英国で研究され始めたi-カーボンと俗称される超硬質炭素膜であり、炭素原子の結合状態に長周期の結晶性が見られず、アモルファスシリコンと類似の結合状態を有するものと考えられている。

【0003】この膜の形成方法としては、炭化水素ガスをプラズマ分解するプラズマCVD法が主なものであり、高周波電圧（13.56MHz）を印加する方法が知られている。その他の硬質カーボン膜形成方法としては、イオンビームスパッタリング法が存在する。

【0004】また、その硬質カーボン膜物性にはダイヤモンドの物性と類似点が多く、高硬度、耐摩耗性、潤滑性、絶縁性、耐薬品性などの優れた特性を有する。このため工具をはじめとして各種機械、電子部品への保護コーティング、あるいは機能性デバイスなどへの応用が期待されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】たとえばこの耐摩耗性に注目して、サンドブラスト法をはじめとする噴射加工法のマスク材料としても応用が期待される。しかしながら、硬質カーボン膜は、耐薬品性にも非常に優れた特性を有するため、熱硫酸やフッ酸などを用いてもエッチ

【0006】本発明の目的は、上記課題を解決して、耐摩耗性、耐薬品性を有する硬質カーボン膜を、微細なパターンにパターンニングする方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の硬質カーボン膜のパターンニング方法においては、硬質カーボン膜の上に金属、半導体、酸化物、窒化物、あるいはこれらを組み合わせたマスク膜を形成し、このマスク膜にレジストを用いて所定のパターンを作成し、このマスク膜のパターンをマスクとして酸素、あるいは酸素に少量のアルゴンなどの不活性ガスを加えた酸素を主体とするガスをを用いたドライエッチング法により、この硬質カーボン膜をエッチングして、硬質カーボン膜をパターンニングする。

## 【0008】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。図1は、本発明における硬質カーボン膜のパターンニング方法を工程順に示す断面図である。硬質カーボン膜の形成方法の例として炭化水素ガスを材料としたプラズマCVD法を用いた例を示し、マスク膜の材料としては、金属、半導体、酸化物、窒化物であるチタン、シリコン、酸化シリコン、窒化チタンなどが使用できるが、シリコンを用いて以下説明する。また、ドライエッチングの方法としては、酸素プラズマを用いた反応性イオンエッチング法（以下RIEと略す）を用いて説明する。

【0009】図1(a)に示すように、基板11の上にメタン、エチレン、ベンゼンなどの炭化水素ガスを原料として、周波数13.56MHzの高周波電圧を300W程度基板11に印加してプラズマを発生させ、基板11上に硬質カーボン膜15を膜厚5〜7μm形成する。

【0010】その後、硬質カーボン膜15上に、スパッタリング法を用いてシリコン膜からなるマスク膜17を膜厚1μm形成する。さらにそのマスク膜17上にレジスト19を回転塗布法により膜厚2.5μm形成する。

【0011】つぎに図1(b)に示すように、最終的に希望するパターン形状を有するフォトリソマスクを用いて露光、および現像処理を行い、レジスト19をパターンニングする。

【0012】そして、図1(c)に示すように、このパターンニングしたレジスト19をエッチングマスクと用いて、マスク膜17のシリコン膜をフッ化水素酸と硝酸との混合液をエッチャントとしたウェットエッチング法や、あるいは四フッ化炭素や六フッ化イオウなどのエッチングガスをを用いたドライエッチング法によりエッチ

る。この工程で、硬質カーボン膜15をエッチングする。この硬質カーボン膜15のエッチングと同時に、レジスト19は酸素

を用いてエッチングされる。このようにして、硬質カーボン膜15をパターンニングする。この硬質カーボン膜15のエッチングと同時に、レジスト19は酸素

3

プラズマにより除去される。また、このときのエッチングレートは、シリコン膜からなるマスク膜17が10nm/分で、硬質カーボン膜15が150nm/分である。すなわち、酸素プラズマを用いたRIEにおいては、マスク膜17と硬質カーボン膜15とのエッチング選択比は1:15である。なお硬質カーボン膜15のエッチングは、酸素にアルゴンなどの不活性ガスを少量添加した酸素を主体とするエッチングガスを用いたドライエッチングでも可能である。

【0014】最終的に、図1(e)に示すようにマスク膜17のシリコン膜をフッ化水素酸と硝酸との混合液をエッチャントとしたウェットエッチング法により剥離することで、硬質カーボン膜15を基板11上にパターンニングすることができる。

【0015】

4

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のパターニング方法を用いることで、硬質カーボン膜の微細パターンを得ることができる。これにより硬質カーボン膜を照射加工やケミカルエッチングなどのマスク材として利用することや、基板上に部分的に形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における硬質カーボン膜のパターニング方法を工程順に示す断面図である。

【符号の説明】

- 11 基板
- 15 硬質カーボン膜
- 17 マスク膜
- 19 レジスト

【図1】

